

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-007071
(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.CI. H01L 21/304
B08B 3/08
C11D 3/20
C11D 10/02
C11D 17/08

(21)Application number : 2000-112882 (71)Applicant : KANTO CHEM CO INC
(22)Date of filing : 14.04.2000 (72)Inventor : ISHIKAWA NORIO
ABE YUMIKO
MORI KIYOTO

(30)Priority
Priority number : 11111569 Priority date : 20.04.1999 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE-CLEANING LIQUID FOR ELECTRONIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To fully clean an adsorbed metal impurities and particles at the same time, without corrosion of the metal by adding a dispersant and surfactant to a water solution of organic acid.

SOLUTION: At least a dispersant or surfactant as well as an organic acid compound are included in a cleaning liquid. The organic acid compound is one or more selected from among axalic acid, malonic acid, succinic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, and their ammonium salts. The surfactant is of anionic or nonionic type. The dispersant is one or more selected from among condensed malic acid and phosphoric ester kinds. By adding a dispersant and a surfactant to the water solution of organic acid, the adsorbed metal impurity and particle are washed efficiently at the same time with no corrosion of a metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2001-7071

(P 2 0 0 1 - 7 0 7 1 A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 21/304

識別記号

647

F I

H01L 21/304

テマコード (参考)

647 A

647 B

B08B 3/08

B08B 3/08

Z

C11D 3/20

C11D 3/20

10/02

10/02

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-112882(P 2000-112882)

(71)出願人 591045677

関東化学株式会社

(22)出願日 平成12年4月14日(2000.4.14)

東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号

(31)優先権主張番号 特願平11-111569

(72)発明者 石川 典夫

(32)優先日 平成11年4月20日(1999.4.20)

埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学株

(33)優先権主張国 日本 (JP)

式会社中央研究所内

(72)発明者 阿部 優美子

埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学株

式会社中央研究所内

(72)発明者 森 清人

埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学株

式会社中央研究所内

(74)代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

(54)【発明の名称】電子材料用基板洗浄液

(57)【要約】

【課題】 金属を腐食することなく、基板表面の金属不純物、粒子を同時に効率よく除去することができる洗浄液を提供する。

【解決手段】 電子材料用基板を洗浄する洗浄液であつて、分散剤および界面活性剤の少なくともいずれかひとつと有機酸化合物とを含有する、前記洗浄液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子材料用基板を洗浄する洗浄液であつて、分散剤および界面活性剤の少なくともいずれかひとつと有機酸化合物とを含有する、前記洗浄液。

【請求項2】有機酸化合物が、シウウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸及びそれらのアンモニウム塩からなる群から選択される1又は2以上である、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項3】界面活性剤が、アニオン型またはノニオン型の界面活性剤である、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項4】分散剤が、結合リン酸及びリン酸エステル類からなる群から選択される1又は2以上である、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項5】有機酸化合物が、0.01～30質量%である、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項6】分散剤及び界面活性剤が、0.0001～10質量%である、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項7】キレート剤をさらに含有する、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項8】水溶性アルコールをさらに含有する、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項9】基板に吸着した金属不純物及び粒子汚染を同時に除去できる、請求項1～8のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項10】電子材料用基板が金属配線が施された後の基板である、請求項1～9のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項11】化学的機械研磨後に使用される、請求項10に記載の洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料用基板を洗浄する洗浄液に関し、とくに半導体製造工程において、金属配線を有する基板に吸着した金属不純物及び粒子汚染を除去するための洗浄液に関する。

【0002】

【従来技術】ICの高集積化に伴い、微量の不純物がデバイスの性能、歩留まりに大きく影響を及ぼすため、厳しいコンタミネーションコントロールが要求されている。すなわち、基板の金属不純物濃度や粒子を厳しくコントロールすることが要求されており、そのため半導体製造の各工程で各種洗浄液が使用されている。

【0003】一般に、半導体用基板などの電子材料用基板を洗浄する洗浄液としては、硫酸-過酸化水素水、アンモニア-過酸化水素水-水(SC-1)、塩酸-過酸化水素水-水(SC-2)、希ふつ酸などがあり、目的に応じて各洗浄液が単独にまたは組み合わせて使用されている。

【0004】また、最近では絶縁膜の平坦化、接続孔の形成、ダマシン配線等に化学的機械研磨(以下、「CM

P」という)技術が半導体製造工程に導入されてきた。CMPは研磨剤粒子と化学薬品の混合物であるスラリーを供給しながらウェハをパフと呼ばれる研磨布に圧着し、回転させることにより化学的作用と物理的作用を併用させ、絶縁膜や金属材料を研磨、平坦化を行う技術である。金属材料(WやCu)のCMPに用いるスラリーは、研磨粒子(アルミナ、シリカ、二酸化マンガン、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなど)と酸化剤(硝酸第2鉄、過酸化水素など)を組み合わせて用いられる。そのため、CMP工程後の基板表面は、スラリーからの金属不純物や研磨粒子、さらに研磨屑などにより汚染されている。とくに、酸化剤に硝酸第2鉄を用いた場合には、高濃度のFeにより汚染され、基板そのものの電気特性を劣化させるのみならず、製造ラインを汚染する、2次汚染の懼れもある。そのため、CMP工程中に吸着した金属不純物と粒子を、次工程の前に速やかに除去する必要がある。

【0005】層間絶縁膜のCMPにおいては金属不純物の除去には希ふつ酸、粒子の除去にはアンモニア水が用いられてきた。しかし、希ふつ酸は金属材料を腐食するため、WやCuのCMPの後洗浄には用いることができない。金属材料を腐食しない洗浄液としてクエン酸水溶液が報告されている(月刊セミコンダクターワールドP92, No. 3, 1997)。また、クエン酸等の有機酸と錯化剤を組み合わせることにより、金属不純物の洗浄能力を高める提案もされている(特開平10-72594)。しかし、これらの有機酸の洗浄液は金属不純物の除去能力が充分でなく、さらに粒子に対する洗浄力も有していない。一方、粒子の除去に用いられるアンモニア水もCuを腐食するため、Cu-CMP後の洗浄液として適用できない。さらに、洗浄に2種類の洗浄液を用いることは工程を煩雑にすると同時に、薬液の使用量も増大するという問題も抱えている。従って、金属材料を腐食せずに、金属不純物及び粒子を除去できる、新しい洗浄技術がコストや環境問題の面からも必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから、電子材料用基板を洗浄するに際し、煩雑なプロセスを経ることなく、簡便に効率よく洗浄を行うことができる洗浄剤が強く望まれている。即ち、本発明の課題は、金属を腐食することなく、基板表面の金属不純物、粒子を同時に効率よく除去することのできる電子材料用基板洗浄液を提供することにある。本発明において電子材料用基板とは、半導体用ウェハ、カラーフィルター、薄膜応用電子デバイス用基板(液晶、プラズマ、ELなどのフラットパネルディスプレー、光・磁気ディスク、CCDなど)などをいう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことにシユ

ウ酸などの有機酸の水溶液に分散剤や界面活性剤を添加することにより、金属を腐食することなく、吸着した金属不純物と粒子とを同時に、しかも極めて効率よく洗浄しうることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、電子材料用基板を洗浄する洗浄液であって、分散剤および界面活性剤の少なくともいずれかひとつと有機酸化合物とを含有する、前記洗浄液に関する。また本発明は、有機酸化合物が、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸及びそれらのアンモニウム塩からなる群から選択される1又は2以上である、前記洗浄液に関する。本発明はまた、界面活性剤が、アニオン型またはノニオン型の界面活性剤である、前記洗浄液に関する。さらに本発明は、分散剤が、縮合リン酸及びリン酸エステル類からなる群から選択される1又は2以上である、前記洗浄液に関する。また本発明は、有機酸化合物が、0.01～30質量%である、前記洗浄液に関する。本発明はまた、分散剤及び界面活性剤が、0.0001～10質量%である、前記洗浄液に関する。さらに本発明は、キレート剤をさらに含有する、前記洗浄液に関する。また本発明は、水溶性アルコールをさらに含有する、前記洗浄液にも関する。さらに本発明はまた、基板に吸着した金属不純物及び粒子汚染を同時に除去できる、前記洗浄液に関する。また本発明はさらに電子材料用基板が金属配線が施された後の基板である、前記洗浄液に関する。さらに本発明は、化学的機械研磨後に使用される、前記洗浄液に関する。

【0009】本発明の洗浄液による洗浄メカニズムは必ずしも明確ではないが、次のように推察される。通常、水溶液中で粒子はゼータ電位と呼ばれる電荷を持っており、同様に半導体基板も持っている。半導体基板と粒子の電荷が異符号であれば、基板と粒子の間には引力が働き、粒子は基板に吸着する。また、同符号であれば斥力が働き、基板に粒子は吸着しない。つまり、ゼータ電位を制御することにより、粒子の吸着を抑えたり、吸着した粒子を除去できると考えられる。ゼータ電位を制御する因子として重要なものにpHがある。pH 8以上のアルカリ側では殆どの物質がマイナスの電荷を持つために粒子の吸着は抑制され、脱離を容易にする。従来、粒子の除去にアンモニアのようなアルカリを用いたのはこのような理由によると考えられる。また、ゼータ電位は、界面活性剤や分散剤を添加することによってもコントロールできると考える。本発明で用いられる分散剤や界面活性剤による方法は液性を大幅に変えることがないで、問題解決の手段としてより好ましい方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる有機酸化合物は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの脂肪族モノカルボン酸やシュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸類、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸などのオキシボリカル

ボン酸類、及びそれらのアンモニウム塩である。なかでもボリカルボン酸類は金属不純物の除去能力が高く本発明に用いる有機酸化合物として好ましい。洗浄液中の有機酸化合物の濃度は0.01～30質量%、特に好ましくは0.03～10質量%である。有機酸の濃度が低すぎては洗浄効果は十分に発揮されず、また過度に高濃度にしても、濃度に見合う効果が期待できない。更に該濃度は結晶が析出しない範囲で、有機酸の溶解度も考慮して適宜決定される。

10 【0011】また、本発明における分散剤、界面活性剤としては、本発明の所期の目的を達成できるものであればいずれのものも使用することができる。分散剤としては、典型的にはメタリン酸、ピロリン酸などの縮合リン酸やフィチン酸、ジ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸、トリ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸などのリン酸エステル類があり、例えば、ジ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸としてはNIKKOL DDP-8、NIKKOL DDP-10、トリ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸としてはNIKKOL TDP-8、NIKKOL TDP-10(以上、日光ケミカルズ株式会社)等の商品名で市販されている。また界面活性剤としては、典型的にはアニオン型界面活性剤又はノニオン型界面活性剤が用いられるが、とくに強い親水性基であるスルホン酸基やカルボキシル基を持つアニオン型界面活性剤や、エチレンオキシド鎖の長さで親水性を高められるノニオン型界面活性剤が効果的であり、具体的にはポリオキシエチレンノルフェニルエーテル型やソルビタン型の非イオン界面活性剤(例えばエマルゲンMS-110、レオドールスーパーTW-0120(花王株式会社)等の商品名で市販されている)、スルホン酸またはスルホン酸塩のタイプのアニオン型界面活性剤(例えば商品名Newcol 210、Newcol 560S F、Newcol 707SF(日本乳化剤株式会社)や、さらには高分子型アニオン界面活性剤が挙げられる。高分子型アニオン界面活性剤としては、例えば①ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物及びその塩、②アクリル酸やメタクリル酸などのカルボン酸重合体及びその塩、③リグニンスルホン酸及びその塩が例示される。

20 30 【0012】①としてはデモールN、デモールAS、(以上 花王株式会社)、ポリスターNP-100(日本油脂株式会社)、ルノックス1000、1000C、1500A(以上 東邦化学工業株式会社)、イオネットD-2、三洋レベロンPHL(以上 三洋化成株式会社)、ローマPWA-40(サンノブコ株式会社)等の商品名で市販されているが、アンモニウム塩または遊離の酸であり、金属不純物を含まないデモールASやローマPWA-40等は特に好ましいものである。②としては、デモールEP、ボイズ520、ボイズ521、ボイズ532A(以上 花王株式会社)、ポリスターAS-1

060、ポリスターOM、ポリスターOMA（以上 日本油脂株式会社）、ポリティ530、ポリティ540、ポリティ550（以上 ライオン株式会社）、キャリボンB、キャリボンL-400、エレミノールMBN-1、サンスパールPS-2、サンスパールPS-8、サンスパールPDN-173、サンスパールPS-30、トキサノンGR-31A、トキサノンGR-30、トキサノンNSA-400（以上 三洋化成株式会社）、Disrol H14N（日本乳化剤株式会社）等の商品名で市販されており、アンモニウム塩または遊離の酸タイプであるボイズ532A、ポリスターOMAは特に好ましいものである。③としてはソルボール9047K

（以上 東邦化学工業株式会社）の商品名で市販されているものが例示される。ナトリウム塩等の金属塩のものはイオン交換樹脂などで処理し、Na等の金属をHまたはNH₄に変換すれば使用可能である。

【0013】分散剤、界面活性剤の濃度は、0.0001～1.0質量%、好ましくは0.001～1.0質量%、とくに好ましくは0.001～0.1質量%である。分散剤の濃度が低い場合は、粒子の除去効果が十分でなく、また高すぎても、それに見合う効果が期待できない。

【0014】また、本発明品は基板との親和性を向上さ

表 1

洗浄液	有機酸化合物	分散剤、界面活性剤、キレート剤、水溶性アルコール
実施例1	シュウ酸 0.34質量%	Disrol H14N 0.01質量%
実施例2	シュウ酸 0.34質量%	ポリティ550 0.01質量%
実施例3	シュウ酸 0.34質量%	ソルボール9047K 0.01質量%
実施例4	シュウ酸 0.34質量%	Newsol 707SF 0.01質量%
実施例5	シュウ酸 0.34質量%	レオドールスーパーTW-0120 0.01質量%
実施例6	シュウ酸 0.34質量%	ピロリン酸 0.01質量%
実施例7	シュウ酸 0.34質量%	デモールAS 0.01質量%
実施例8	シュウ酸 0.03質量%	デモールAS 0.001質量%
実施例9	シュウ酸 3.40質量%	デモールAS 0.1質量%
実施例10	シュウ酸 0.34質量%	フィチン酸 0.01質量%
実施例11	シュウ酸 0.34質量%	NIKKOL TDP-8 0.01質量%

【0018】

せるためや界面活性剤の発泡性を抑えるために水溶性アルコール類を加えても良い。水溶性アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、2-メチル-1-ブロパノール、2-メトキシエタノールなどを用いることができる。水溶性アルコールの濃度は0.01～30質量%特に好ましくは1～10質量%である。

【0015】本発明品はさらに金属不純物の除去性の向上のために、キレート剤を添加しても良い。キレート剤としては、ポリアミノカルボン酸類及びそのアンモニウム塩が好ましく、具体的にはエチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸及びそれらのアンモニウム塩である。キレート剤の濃度は、0.0001～0.1質量%特に好ましくは0.0001～0.01質量%である。

【0016】以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0017】

【実施例】本発明による洗浄液及び比較のための洗浄液を表1に示す处方で夫々調製した。

【表1】

【表2】

7
表 1 (続き)

洗浄液	有機酸化合物	分散剤、界面活性剤、キレート剤、 水溶性アルコール	
実施例12	シュウ酸 0.34 質量%	Newcol 560SF 0.01 質量%	
		フィチン酸 0.01 質量%	
		2-プロパノール 1.0 質量%	
実施例13	マロン酸 0.5 質量%	デモールAS	0.1 質量%
実施例14	クエン酸 10.0 質量%	デモールAS	1.0 質量%
実施例15	シュウ酸アンモニウム 0.2 質量%	Newcol 707SF 0.01 質量%	
実施例16	シュウ酸 0.34 質量%	エチレンアミン四酢酸二アンモニウム 0.01 質量%	
		Newcol 560SF 1.0 質量%	
実施例17	クエン酸三アンモニウム 1.0 質量%	フィチン酸 1.0 質量%	
		ニトリロ三酢酸 0.01 質量%	
実施例18	シュウ酸 2.0 質量%	Newcol 560SF 0.01 質量%	
		フィチン酸 0.01 質量%	
		2-プロパノール 10.0 質量%	
比較例1	シュウ酸 0.34 質量%	—	
比較例2	クエン酸 0.50 質量%	—	
比較例3	—	デモールAS	0.01 質量%
比較例4	シュウ酸 0.34 質量%	トリテルカトリテラソニウム クロライド	0.01 質量%

注) Disrol H14N, Newcol 560SF, Newcol 707SF (日本乳化剤(株)製)

ポリティ550 (ライオン(株)製)

ソルボール9047K (東邦化学工業(株)製)

レオドールスーパーTW-0120, デモールAS (花王(株)製)

NIKKOL TDP-8 (日光ケミカルズ(株)製)

調製した各洗浄液を以下の実験に用いた。

【0019】実験例1 (粒子除去能力1:アルミナ粒子)

キャボット製CMPスラリー (WA-355:Fe-2
0=1:1混合液 酸化剤:硝酸第2鉄、研磨粒子:ア

ルミナ)に浸漬し、予め粒子で汚染した酸化膜付きシリコンウェハ(4インチΦ、0.24μm以上の粒子の付着数約10000個)を実施例1~18及び比較例1~4の各洗浄液で25℃、3min洗浄し、水洗、乾燥後、ウェハ表面検査装置Surf scan 4500(ケー・エル・エー・テンコール社製)で粒子数を測定した。洗浄前と洗浄後の粒子数を比較し、夫々の洗浄液による粒子の除去能力を評価した。その結果を表2に示す。

【0020】

【表3】

表 2

洗浄液	パーティクル(アルミナ)除去率(%)
実施例 1	98.8
実施例 2	97.1
実施例 3	95.0
実施例 4	94.6
実施例 5	97.8
実施例 6	99.2
実施例 7	90.1
実施例 8	93.7
実施例 9	99.6
実施例 10	98.7
実施例 11	94.9

【0021】

【表4】

表 2 (続き)

洗浄液	パーティクル(アルミナ)除去率(%)
実施例 12	99.1
実施例 13	95.6
実施例 14	96.5
実施例 15	92.2
実施例 16	97.8
実施例 17	98.2
実施例 18	99.9
比較例 1	42.0
比較例 2	60.4
比較例 3	46.7
比較例 4	12.7

【0022】実験例2(粒子除去能力2:シリカ)
 シリカ粒子(粒径0.3μm)を分散させた水溶液に浸漬し、予めシリカ粒子で汚染した酸化膜付きシリコンウエハ(4インチφ、0.24μm以上の粒子の付着数13000個)を実施例4、5、12~16、18及び比較例1の洗浄液で25℃、3min洗浄し、水洗、乾燥後、ウェハ表面検査装置Surf scan 4500(ケーラル・エー・テンコール社製)で粒子数を測定した。洗浄前と洗浄後の粒子数を比較し、夫々の洗浄液に

50による粒子の除去能力を評価した。その結果を表3に示す。

【0023】

【表5】

表 3

洗浄液	パーティクル(シリカ)除去率(%)
実施例4	91.9
実施例5	89.5
実施例12	98.1
実施例13	97.5
実施例14	98.3
実施例15	95.3
実施例16	97.9
実施例18	96.2
比較例1	54.2

【0024】実験例3 (Fe除去能力)

硝酸第2鉄0.1質量%水溶液に浸漬し、予め金属(Fe)で汚染した酸化膜付きシリコンウェハ(4インチφ)を全反射蛍光X線装置(テクノス製T R E X-610 T)を用いウェハ表面のFeの濃度を測定した。実施例 20 1~6及び比較例1~2の洗浄液で25℃、3min洗浄し、水洗、乾燥後再びウェハ表面のFeの濃度を測定

しFeの除去能力を評価した。その結果を表4に示す。

【0025】

【表6】

表 4

洗浄液	Fe濃度($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
洗浄前	約7600
実施例1	2.6
実施例2	3.0
実施例3	2.4
実施例4	2.8
実施例5	8.8
実施例6	2.7
比較例1	4.7
比較例2	321

【0026】以上のように本発明の洗浄液は金属不純物、パーティクルに対して優れた除去性能をもつ。

フロントページの続き

(51) Int.CI. 7

識別記号

F I

マークコード (参考)

17/08

17/08